

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 01 c, 3/02
B 01 j

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 k, 3/02
12 g, 4/01
12 g, 11/16

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1933 240

Aktenzeichen: P 19 33 240.2

Anmeldetag: 1. Juli 1969

Offenlegungstag: 9. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 28. August 1968

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 755938

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: W. R. Grace & Co., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Freiherr von Uexküll, Dr. J.-D.; Graf zu Stolberg, Dr. U.;
Patentanwälte, 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Brown, Patrick Michael, Catonsville;
Duecker, Heyman Clarke, Rockville; Md. (V. St. A.)

56

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt
Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT 1933 240

BEST AVAILABLE COPY

*Stzvorlage f.d. Druckschriftenangabe
auf d. CS*

DEUTSCHES PATENTAMT

1933240

Aktenexemplar

8000 MÜNCHEN 2
Zweibrückenstraße 12

Anlage 1

zur Mitteilung über die ermittelten Druckschriften gemäß § 28 a des Patentgesetzes

betr. Patentanmeldung P 19 33 240.2

Liste über die ermittelten Druckschriften:

DT-PS	882	985
DT-PS	919	768
DT-PS	919	769
DT-AS 1	077	198
=CH-PS	315	121
=SW-PS	197	867
DT-AS 1	112	238
DT-AS 1	232	934
=GB-PS	1 009	137
=FR-PS	1 344	798
=US-PS	3 215	495
=JA-PS	13	469 (1964)
OE-PS	187	524
=DK-PS	89	297
=NO-PS	87	445
GB-PS	743	507
=US-PS 2	725	341
GB-PS	790	329
GB-PS	958	784
=FR-PS 1	269	017
=JA-PS	7	711 (1963)
FR-PS 1	087	380
FR-PS 1	131	052
=US-PS 2	768	876
=SW-PS	170	248
US-PS 3	056	655

Zeitschrift: "Chmie Lexikon",
H. Römpf.

009828/1532

1933240

(Prio 28.8.68-US 755938
A/13825-6288)

W.R. Grace & Co.

Hamburg, den 10. Juni 1969

New York, N.Y./V.St.A.

Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff

Die Erfindung betrifft ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff.

Cyanwasserstoff wird im allgemeinen durch Umsetzung eines stickstoffhaltigen Gases mit einem Kohlenwasserstoff über einem geeigneten Katalysator in Anwesenheit oder Abwesenheit von Sauerstoff oder Sauerstoffverbindungen hergestellt. Am häufigsten findet eines der beiden folgenden katalytischen Verfahren Anwendung. Bei dem ersten Verfahren wird ein Kohlenwasserstoff wie Methan mit einer Stickstoffverbindung wie Ammoniak in Abwesenheit von Sauerstoff oder Luft durch keramische Rohre geleitet, die einen Platin-Katalysator auf einem Träger enthalten. Bei dem zweiten Verfahren wird dem Reaktionsgemisch Luft zugesetzt und die Reaktionspartner werden in Gegenwart von einem Platingasesieb als Katalysator auf 1000°C erhitzt. Dieses Verfahren ist deshalb nachteilig, weil das Reaktionsprodukt Wasser enthält und weiterhin, weil große Platinmengen erforderlich sind.

Obwohl diese Nachteile bei der Umsetzung in Abwesenheit von Sauerstoff unter Verwendung von Platin auf einem Trägermaterial nicht auftreten, stößt auch diese Umsetzung auf Schwierigkeiten, weil sich bei den hohen Temperaturen in Abwesenheit von Sauerstoff auf dem Katalysator kohlenstoffhaltige Stoffe ablagern. Darüber hinaus werden Aluminiumoxydrohre langsam durch Karbonitridierung in Aluminiumnitrid

009828/1532

BAD ORIGINAL

Überführt; das gebildete Nitrid wirkt als Katalysator für die Zersetzung von Ammoniak vor dessen Kontakt mit dem Kohlenwasserstoff, so daß große Mengen Ammoniak erforderlich sind, um eine Verkokung zu vermeiden.

Die Verkokung kann dadurch zurückgedrängt werden, daß man einen hochaktiven Katalysator mit großer Oberfläche verwendet, der bereits bei niedrigen Temperaturen wirksam ist. Platin auf Tonerde großer Oberfläche ergibt befriedigende Ergebnisse. Die Tonerde neigt jedoch zur Sinterung, wobei Platin eingeschlossen wird und verlorengeht; darüber hinaus tritt auch hier die obenerwähnte Umwandlung in das Nitrid ein.

Es wurde nun gefunden, daß ein sehr günstiger Katalysator für die Herstellung von Cyanwasserstoff aus Platin auf granuliertem Mullit besteht. Der Katalysator kann erhalten werden, in-dem man eine Platinverbindung wie Chloroplatinsäure auf den granulierten Mullit aufbringt und anschließend in das Metall überführt. Gegebenenfalls kann das Platin mit bis zu 20% eines anderen Metalls legiert sein. Das Mullit-trägermaterial ist äußerst stabil, so daß die bei der Verwendung anderer Aluminiumoxydformen auftretenden Probleme nicht bestehen. Das Aluminiumoxyd ist in dem Mullit derart in die Struktur eingebaut, daß keine Neigung zur Nitridbildung besteht. Zusätzlich bleibt die große Oberfläche über längere Zeit unverändert, ohne daß eine Sinterung oder eine Verkapselung des Platins auftritt. Normalerweise erreicht die Ausbeute an Cyanwasserstoff aus Ammoniak beim Überleiten eines Gemisches an Ammoniak und Methan über einen Katalysator, bestehend aus einem Träger mit Platin oder einer Platinlegierung, kurz nach Beginn der Umsetzung ein Maximum und fällt danach innerhalb eines Zeitraumes von mehreren Tagen ab bis eine Fortsetzung des Verfahrens nicht mehr wirtschaftlich ist. Demgemäß wird die Umsetzung

normalerweise bei einem bestimmten Ausbeuteniveau abgebrochen und der verbrauchte Katalysator durch Abbrennen der Kohlenstoffablagerungen reaktiviert, so daß bei Fortsetzung des Verfahrens die Cyanwasserstoffausbeute erneut ein hohes Niveau erreicht. Wegen der großen Stabilität des Mullit wird der Platinkatalysator auf dem Mullit als Trägermaterial nicht so schnell deaktiviert wie die bislang bekannten Katalysatoren.

Zur Erläuterung der Erfindung soll die beiliegende Zeichnung dienen, in der schematisch eine bevorzugte Ausführungsform für einen Reaktor zur Verwendung des neuen Katalysators dargestellt ist.

Der Reaktor 10 befindet sich in einem Ofen 11. Der Reaktor ist zylindrisch ausgebildet und mit zwei Gaseinleitungsrohren 12 und 13, sowie einem Gasableitungsrohr 14, versehen. Der Katalysator befindet sich in dem Reaktor bei 15 oberhalb einer geeigneten durchlässigen Scheibe 16.

In Betrieb wird der Reaktor in dem Ofen auf die erforderliche Temperatur gebracht, worauf vorgeheiztes Methan oder - falls ein Verdünnungsmittel erforderlich ist - Stickstoff und Methan durch die Zuleitung 12 und gasförmiger Ammoniak durch die Zuleitung 13 in den Reaktor eingeleitet werden. Die Umsetzung findet in dem Katalysatorbett 15 statt und das gasförmige Produkt verläßt den Reaktor durch das Ableitungsrohr 14 und gelangt von dort in ein geeignetes Sammelgefäß.

Beim Einleiten des Ammoniaks in das System unmittelbar oberhalb des Katalysatorbettes bleibt die Cyanwasserstoffausbeute über einen langen Zeitraum hinweg konstant. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn die Methanmenge sorgfältig

so eingestellt wird, daß sichergestellt ist, daß jederzeit eine ausreichende Ammoniakmenge für die Umsetzung mit dem Methan vorhanden ist. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßnahmen wird die Gefahr, daß Methan zu Kohlenstoff reduziert wird, stark vermindert, wodurch die Katalysatorlebensdauer erheblich ansteigt.

Die Kontaktzeiten für das Reaktionsgemisch mit dem Katalysator können etwa 0,01 bis 10 Sekunden, vorzugsweise etwa 4 Sekunden betragen.

Obwohl es sich bei Mullit um ein natürlich vorkommendes Mineral handelt, ist es günstiger, das Trägermaterial synthetisch herzustellen. Für das Verfahren zur Herstellung des Trägermaterials wird im Rahmen dieses vorliegenden Patentbegehrens kein Schutz angestrebt. Gemäß einem Verfahren werden Lösungen von Natriumsilikat, Aluminiumnitrat und Natriumaluminat hergestellt und innig miteinander vermischt. Die Mischung wird sprühgetrocknet, worauf der Natriumgehalt durch Ionenaustausch auf einen geeigneten niedrigen Wert gebracht wird und anschließend das Produkt kalziniert wird.

Zur Herstellung des Katalysators kann das Mullitträgermaterial mit einer Lösung einer Platinverbindung imprägniert werden. Die bevorzugte Verbindung ist Chlorplatinsäure, obgleich auch andere Verbindungen wie z.B. Chloride, Bromide, Fluoride oder Sulfate verwendbar sind. Die Lösung wird in einer solchen Menge zugegeben, daß ein Katalysator mit einem Plattingehalt von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,6% erhalten wird.

Anschließend wird die Platinverbindung zum Metall reduziert indem der Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre ein bis sechs Stunden lang auf 250 - 500°C, vorzugsweise etwa 4 Stunden lang auf etwa 500°C erhitzt wird.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung sollen die folgenden Beispiele dienen.

Beispiel 1

Dieses Beispiel betrifft ein Verfahren zur Herstellung des synthetischen Mullitträgermaterials und des Katalysators.

Es wurden die folgenden Lösungen A, B und C hergestellt:
12,5 kg Natriumsilikat-Pentahydrat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) und
4,8 kg Natriumhydroxid wurden in 47,3 l Wasser gelöst. Diese Lösung wurde als Lösung A bezeichnet.

Natriumaluminat wurde durch Auflösen von 4,53 kg Aluminiumoxydtrihydrat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und 4,8 kg Natriumhydroxidplättchen in 51,1 l Wasser hergestellt. Diese Lösung wurde als Lösung B bezeichnet.

Lösung C war eine Lösung von 37,8 kg Aluminiumnitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) in 72,7 l Wasser.

Lösung A und C wurden auf 98°C erhitzt, worauf die drei Lösungen gleichzeitig unter kräftigem Rühren miteinander vermischt wurden. Lösung A wurde dem Mischgefäß mit einer Geschwindigkeit von 230 ml je Minute und Lösung B mit einer Geschwindigkeit von 234 ml je Minute zugeführt. Das Endprodukt wies einen pH-Wert von 6,6 bis 7 auf. Das Produkt wurde sprühgetrocknet und gewaschen; das Siliziumdioxid: Aluminiumoxydverhältnis betrug 0,792.

10 kg dieses sprühgetrockneten Produktes wurden gewaschen, indem das Hydrogel mit 22,7 l Wasser aufgeschlemmt und anschließend filtriert wurde. 4100g des Hydrogels wurden anschließend durch dreimaliges, jeweils 15 Minuten lang dauerndes Aufschlemmen in jeweils 11,3 l einer 5%igen Ammoniumsulfatlösung bei einer Temperatur von 80 bis 90°C

einem Ionenaustausch mit Ammoniumsulfat unterworfen. Zwischen den einzelnen Austauschstufen wurde das Hydrogel mit 19 l Wasser gewaschen und nach der letzten Behandlung mit Ammoniumsulfat wurde nochmals zweimal mit Wasser gewaschen. Der Na_2O -Gehalt des Produktes wurde auf diese Weise auf 0,2% vermindert. Daraufhin wurde das Gel bei 1200°C 1 1/2 Stunden lang kalziniert. Die Oberfläche des Produktes betrug $73,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Aufgrund der Berechnung aus der Verbreiterung der Röntgenlinien betrug die Größe der Kristallite ungefähr 1000 \AA .

Eine auf ähnliche Weise hergestellte Mullitprobe, deren Oberfläche jedoch mehr als $100 \text{ m}^2/\text{g}$ betrug, wurde 60 Stunden lang mit einer 1%igen Lösung von Chlorplatinsäure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) getränkt. Die überstehende Flüssigkeit wurde dekantiert und die Pellets (Durchmesser 2 mm) wurden im Vakuum bei 120°C getrocknet. Eine 10 ml-Probe dieses Materials mit einem Plattingehalt von 0,2% wurde in ein Quarzreaktionsrohr eingefüllt, in dem die Platinverbindung in einem Wasserstoffstrom bei 500°C 4 Stunden lang reduziert wurde. Die Temperatur wurde anschließend auf 970°C erhöht und Ammoniak und Methan wurden über den Katalysator geleitet, wobei das Molverhältnis langsam auf 1 zu 1 erhöht wurde. Die Ausbeute an Cyanwasserstoff betrug bezogen auf Ammoniak 80,2% und bezogen auf Methan 82,5%.

Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt deutlich, daß es wichtig ist, anfangs den Methanstrom so langsam einzustellen, daß optimale Ausbeuten an Cyanwasserstoff erhalten werden.

Bei diesem Versuch bestand der Katalysator aus dem wie im Beispiel 1 hergestellten, Mullit als Trägermaterial enthaltenen Produkt, das wie im Beispiel 1 erhalten wurde, wobei jedoch die Reduktion unter Wasserstoff bei 500°C nur 1 1/2 Stunden lang dauerte. Der Versuch wurde mehrere

Tage lang fortgesetzt und die Cyanwasserstoffausbeute wurde periodisch bestimmt. Die bei diesem Versuch erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Probe Nr.	Versuchsdauer in Std.	Zusammensetzung des Aus- gangsprodukts in ml			HCN-Ausbeute in %
		CH ₄	NH ₃	N ₂	
1	1	6	35	79	83.0
2	4	6	35	79	89.5
3	23	6	35	79	93.7
4	24	12	35	73	84.3
5	25	12	35	73	85.8
6	30	12	35	73	82.1
7	50	18	35	67	85.0
8	52	18	35	67	87.7
9	55	24	35	61	87.7
10	56	30	35	55	79.6
11	82	30	35	55	85.2
12	98	30	35	55	84.2
13	120	34	35	52	81.0
14	122	34	35	52	80.3
15	125	34	35	52	82.5

Es ist deutlich, daß die Katalysatoraktivität über einen längeren Zeitraum hinweg erhalten bleibt. Bei langsamer Erhöhung der zugegebenen Methanmenge lag die Cyanwasserstoffausbeute nach 125stündigen Betrieb immer noch in der Größenordnung von 80%. Im Gegensatz dazu verliert ein Katalysator auf gewöhnlichem Aluminiumoxyd als Träger praktisch seine gesamte Aktivität schon nach zwei Stunden.

Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt die Schwierigkeiten, die bei Verwendung eines üblichen Aluminiumoxyds als Träger für den Katalysator auftreten.

Eine Probe Aluminiumoxydtrihydrat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) wurde, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit einer Platinverbindung imprägniert und anschließend wurde die Verbindung unter Wasserstoff bei 500°C reduziert. Eine 10 ml-Probe dieses Katalysators wurde in den Quarzreaktor überführt und einem Strom von Methan, Ammoniak und Stickstoff als Spülgas ausgesetzt. Der Reaktor wurde auf 1000°C erhitzt und die Cyanwasserstoffausbeute (jeweils bezogen auf Ammoniak) wurde periodisch bestimmt. Die in dieser Versuchsreihe erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Probe Nr.	Versuchsdauer in Minuten	Zusammensetzung des Aus- gangsprodukts in ml			HCN-Ausbeute in %
		C_2H_4	NH_3	N_2	
1	15	6	35	79	38
2	30	6	35	79	49.6
3	45	6	35	79	51.3
4	60	6	35	79	46.4
5	75	6	35	79	47.9
6	90	12	35	73	45.6
8	120	35	35	50	25.3

Der Katalysator war nach nur 2 Stunden deaktiviert und die maximale Ausbeute wurde nach 45 Minuten erzielt. Das Verhältnis von Methan zu Ammoniak in dem Ausgangsgemisch war zu Anfang niedrig und wurde langsam erhöht. Anscheinend wegen

der Bildung von Aluminiumnitrit und wegen der starken Kohleablagerung auf dem Katalysator fiel jedoch die Cyanwasserstoffausbeute nach nur 2 Stunden auf 25%.

Beispiel 4

Die wie in Beispiel 1 hergestellte Mullitprobe wurde auf ihre katalytische Aktivität getestet.

Eine 10 ml-Probe des Mullit wurde bei 7030 kg/cm^2 verpreßt und in Teilchen von etwa 1 ml Größe aufgebrochen. Die Teilchen wurden in einen Quarzreaktor gegeben. Das Material wurde 16 Stunden lang bei 1000°C einer Ammoniakatmosphäre ausgesetzt. Anschließend wurde Methan in das System eingeleitet, wobei der Reaktor mit einem 1 : 1 Gemisch aus Methan und Ammoniak beschickt wurde. Nur ein geringer Anteil wurde in Cyanwasserstoff umgewandelt, wobei jedoch die Oberfläche des Mullit sich nicht veränderte und keine Kohleablagerung auf dem Katalysator beobachtet wurde.

Die Tatsache, daß bei Verwendung eines platinfreien Mullit keine merkliche Menge an Cyanwasserstoff gebildet wurde, zeigt eindeutig, daß das Platin ein wesentlicher Bestandteil des Katalysators ist.

Beispiel 5

Eine Katalysatorprobe wurde hergestellt, bei der der Platingehalt auf dem Mullitträgermaterial von 0,3% auf 2% erhöht wurde; es wurde der Einfluß dieser Erhöhung auf die Cyanwasserstoffausbeute bestimmt.

Eine Lösung von 0,26 g Chlorplatinsäure in 5 ml Wasser wurde von einem Mullitträgermaterial adsorbiert, so daß der

Platingehalt des Katalysators 2 Gew% betrug. Das Volumen der Lösung entsprach dem Porenvolumen des Mullit. Das Material wurde im Vakuum bei 120°C getrocknet, in den Reaktor eingegeben und unter Wasserstoff nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise reduziert. Wie bei den vorhergehenden Versuchen wurde die Temperatur auf 1000°C eingestellt. Ein Vergleich der Cyanwasserstoffausbeute bei Verwendung dieses Katalysators mit den unter Verwendung des Katalysators gemäß Beispiel 1 erhaltenen Ergebnissen ist in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3

Probe Nr.	Versuchsdauer in Stunden	CH ₄ Menge in ml/Minute	HCN-Ausbeute	
			2% Pt auf Mullit	0,3% Pt auf Mullit
1	2	12	75	81
2	15	12	75	98
3	19	12	74	91
4	33	12	71	88
5	41	12	24	85

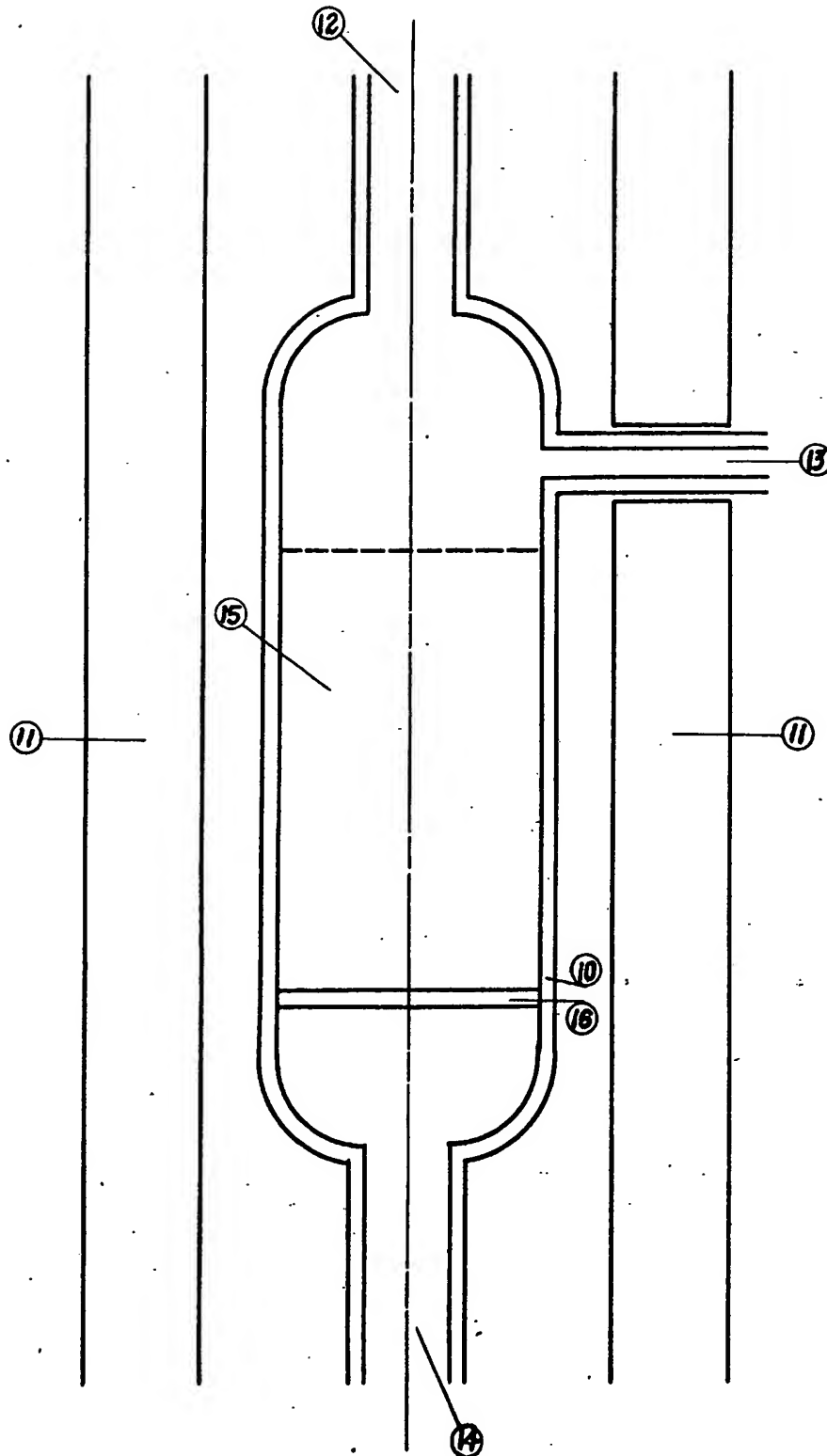
Es ist deutlich, daß die Erhöhung des Platingehaltes des Katalysators auf 2% einen negativen Einfluß hat. Dies läßt sich damit erklären, daß es unmöglich ist, eine geeignete Verteilung des Platins auf dem Trägermaterial zu erreichen, wenn man eine höhere Konzentration an Platin verwendet. Das Platin sammelt sich offensichtlich an bestimmten Stellen an und neigt zum Zusammensintern, was zu einem Aktivitätsverlust führt. Nach einer Versuchsdauer von 41 Stunden versagte der Katalysator mit einem Gehalt von 2% Platin praktisch weitgehend, während der Katalysator mit einem Platingehalt von 0,3% immer noch Ausbeuten von mehr als 80% ergab.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch Gasphasenumsetzung eines gesättigten Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise Methan, mit Ammoniak bei hoher Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators durchführt, der einen Überzug aus Platin, gegebenenfalls legiert mit bis zu 20% eines anderen Metalls, auf einem geglühten Mullit großer Oberfläche als Träger aufweist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator weniger als 2 und insbesondere 0,1 bis 0,6 Gew% Platin enthält.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktzeit für das Reaktionsgemisch mit dem Katalysator 0,01 bis 10 Sekunden beträgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man nur soviel Kohlenwasserstoff verwendet, daß das Reaktionsgemisch zu allen Zeiten eine für die Umsetzung mit dem gesamten vorhandenen Kohlenwasserstoff ausreichende Ammoniakmenge enthält.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung im wesentlichen in Abwesenheit von Sauerstoff durchführt.

ugs:hei

12 k 3-02 AT: 01.07.1969 OT: 09.07.1970



008828/1532

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.